

Sveučilište u Zagrebu

Geotehnički fakultet

Darija Horvatić

Utjecaj zaštitnih sredstava u poljoprivredi na onečišćenje tla i podzemne vode

Završni rad

Varaždin, 2018.

Sveučilište u Zagrebu

Geotehnički fakultet

Završni rad

Utjecaj zaštitnih sredstava u poljoprivredi na
onečišćenje tla i podzemne vode

Kandidat:

Darija Horvatić

Mentor:

Doc. dr. sc. Jelena Loborec

Neposredni voditelj:

Dr. sc. Dragana Dogančić

Varaždin, 2018.

Sažetak

Ime i prezime: Darija Horvatić

Naslov rada: Utjecaj zaštitnih sredstava u poljoprivredi na onečišćenje tla i podzemne vode

Povijest primjene pesticida pokazuje koliko se u prošlosti ljudima lakše bilo boriti protiv štetnika te kako su se postepeno s vremenom razvijali sve teži i opasniji oblici pesticida zbog sve većeg broja novih i otpornijih štetnika. Podjele pesticida prema različitim kriterijima (namjena, otrovnost, kemijska građa i formulacija) vrlo su bitne za određivanje štetnih utjecaja na okoliš, kao i njihov mehanizam djelovanja, raspadanje i najvažnije, utjecaj na ljudsko zdravlje.

Tlo omogućava proizvodnju hrane, ali isto tako se iskorištava do neprepoznatljivosti, bez razmišljanja o kasnijim posljedicama. Zbog svojih svojstava, tlo apsorbira štetne supstance (u ovom slučaju pesticide) koje najčešće čovjek nekontrolirano unosi u okoliš. Ponekad je to posljedica čovjekove pohlepe i želje za većim profitom, dok istovremeno nanosi značajnu štetu tlu, hrani koja se proizvodi pa čak i okolišu u širem smislu. Pogotovo ako se uzme u obzir da pesticidi „ne nestaju“ trenutno, tj. ne razgrađuju se, već se vežu na čestice tla te prilikom većih oborina budu isprani i vrlo lako dolaze do podzemne vode, što predstavlja veliki problem za živi svijet u vodi ili za čovjeka ako se ta voda koristi u javnoj vodoopskrbi.

Postoje načini na koje se tlo može obnoviti odnosno „očistiti“ od onečišćujućih tvari, ako su oštećenja u prihvatljivim granicama, ali sanacija onečišćenih podzemnih voda je puno veći problem koji se rješava na teži, mnogo skuplji i dugotrajniji način.

Ključne riječi: pesticidi, tlo, podzemna voda, onečišćenje, poljoprivreda

Sadržaj

1. Uvod	1
2. Pesticidi	2
2.1. Povijest primjene pesticida.....	2
2.2. Podjela pesticida.....	4
2.2.1. Klasifikacija po namjeni.....	4
2.2.2. Klasifikacija po otrovnosti.....	4
2.2.3. Klasifikacija prema kemijskoj građi	5
2.2.4. Klasifikacija prema formulaciji.....	6
2.3. Načini i mehanizam djelovanja pesticida.....	6
2.4. Raspadanje pesticida.....	7
2.5. Utjecaj pesticida na zdravlje ljudi	8
3. Tlo	10
3.1. Nastanak tla	10
3.2. Svojstva tla.....	10
4. Podzemne vode.....	13
5. Poljoprivreda.....	15
5.2. Ekološka poljoprivreda	16
5.3. Zakon o održivoj uporabi pesticida.....	16
6. Utjecaj pesticida na okoliš	18
6.1. Utjecaj pesticida na tlo	19
6.2. Utjecaj pesticida na podzemne vode.....	21
7. Sanacija ili remedijacija onečišćenja	24
7.1. Biološka remedijacija	25
7.2. Kemijska remedijacija	26
7.3. Fizikalna remedijacija.....	27

7.4. Termalna remedijacija.....	29
7.5. Sanacija/remedijacija onečišćenja podzemne vode	30
8. Zaključak	32
9. Literatura	33
10. Popis slika	37
11. Popis tablica	37

1. Uvod

Povećanjem broja stanovnika raste i potreba za namirnicama koje služe za prehranu. Da bi se zadovoljile potrebe stanovništva povećavaju se poljoprivredna zemljišta za proizvodnju sirovina koja će se kasnije koristiti u prehrani. Poljoprivreda kao tvornica pod vedrim nebom je vrlo riskantna djelatnost jer se nikad ne zna kakvi će vremenski uvjeti prevladavati, što izravno utječe na karakteristike poljoprivrednog zemljišta, zatim postoje li u tlu nametnici koji bi ugrozili usjeve i urod te hoće li doći do pojave i širenja bolesti. Poljoprivrednici da bi dobili zdrave biljke pa tako i veći prinos, posežu za sjemenom i sadnicama čiji je urod bolji, a biljke su otpornije na današnje klimatske uvjete i bolesti. Ovakvim postupcima riskiraju unošenje nepoznatih vrsta korova ili štetnika koji možda u svom prirodnom okruženju nisu nepoželjni i štetni, ali zbog promjene sredine na nekom drugom mjestu jesu. Da bi se ti mogući problemi spriječili, koriste se različita sredstva za njihovo suzbijanje. Takva sredstva se nazivaju zaštitna sredstva ili pesticidi.

S obzirom na namjenu, jačinu i kemijski sastav pesticida, oni mogu biti itekako štetni za okoliš u kojem se primjenjuju pa isto tako i za čovjeka, odnosno njegovo zdravlje. Mnogi poljoprivrednici smatraju da tretiranjem ne ugrožavaju okoliš jer se trenutno ne vide nikakve posljedice, pa olako uzimaju primjenu pesticida. Jasno je da prskanjem pesticidi dopijevaju na tlo, a kasnije s pojavom padalina ti pesticidi ispiru se kroz tlo i dolaze u doticaj s podzemnom vodom, što predstavlja veliki problem za živi svijet u njoj i čovjeka ako se takva voda upotrebljava za ljudsku potrošnju. Jedan dio pesticida dakako ostaje dulje vrijeme vezan za čestice tla.

U ovom radu će biti obrađena problematika primjene zaštitnih sredstava u poljoprivredi, odnosno njihov utjecaj na kakvoću okoliša, a poseban osvrt će se dati na utjecaj zaštitnih sredstava na dvije sastavnice okoliša - tlo i podzemne vode.

2. Pesticidi

Pesticid, odnosno zaštitno sredstvo je svaka tvar ili mješavina tvari namijenjena za sprečavanje, uništavanje ili suzbijanje štetočina, uključujući vektore bolesti ljudi ili životinja, neželjenih vrsta biljaka ili životinja koje uzrokuju štetu ili na neki drugi način ometaju proizvodnju, preradu, skladištenje ili transport hrane, poljoprivrednih proizvoda, drva i drvnih proizvoda ili hrane za životinje ili tvari koje se koriste kod životinja za kontrolu insekata, pauka ili drugih štetnika na ili u njihovom tijelu [1].

S obzirom da pesticidi sprječavaju, uništavaju i suzbijaju štetnike i bolesti, tako što ubijaju organizme koji uzrokuju bolesti i nanose štetu usjevima, jasno je da postoji opasnost za okoliš i za ljudsko zdravlje. Opasnost i rizici uporabe zaštitnih sredstava moraju biti poznati prije stavljanja sredstva na tržište. Procjena rizika uzima u obzir sve predložene stvarne uvjete uporabe zaštitnih sredstava, kao i moguće posljedice njegove uporabe na zdravlje ljudi, životinja i okoliš. Neki od ključnih čimbenika koji se u tom okviru razmatraju su spektar djelovanja, doza, način, učestalost i vremenski raspored primjena, svojstva i sastav sredstva, ostaci, ponašanje u okolišu, učinak na neciljane organizme i niz drugih.

Zaštitna sredstva se označavaju i razvrstavaju kao i sve druge kemikalije na temelju svojstava koja mogu uzrokovati štetne učinke na zdravlje, pa se označavaju kao vrlo otrovna, nagrizajuća, alergogena, karcinogena, mutagena i reproduktivno toksična [2].

2.1. Povijest primjene pesticida

Uporaba jednostavnih kemijskih spojeva, dostupnih iz okoliša, u svrhu zaštite usjeva i uskladištenih ili prerađenih plodova i namirnica poznata je još iz davnina. Sumerani su već 2500 godina pr. Kr. upotrebljavali sumporne spojeve u zaštiti namirnica od insekata, a prije 3200 godina u drevnoj Kini upotrebljavali su se anorganske spojevi žive i arsena u suzbijanju uši i stjenica [3]. U rimskom dobu se upotrebljavao bakar za suzbijanje gljivičnih bolesti biljaka, a u kombinaciji sa sumporom, bakar je služio u zaštiti vinove loze od najeзде gusjenica, dok se za

suzbijanje glodavaca koristio ekstrakt runolista. Takozvana bordoška juha (mješavina modre galice i gašenog vapna) koja se i danas upotrebljava kao sredstvo za suzbijanje peronospore, prvi puta se spominje 1865. godine. Znanstveno potkrijepljena uporaba pesticida kulminirala je 40-ih godina 20. stoljeća otkrićem Paula Müllera da novosintetizirani spoj diklor-difenil-trikloretan (DDT) ima insekticidno djelovanje (slika 1). Od 90-tih godina prošlog stoljeća, umjesto na traženje novih kemijskih skupina spojeva, razvoj pesticidnih pripravaka usmjerava se ka modificiranju postojećih aktivnih tvari u svrhu povećanja njihove selektivnosti i time smanjenja opterećenja okoliša i rizika za zdravlje čovjeka. Na svjetskom tržištu danas je komercijalno dostupno više od 2500 različitih pripravaka pesticida [3]. Velika financijska sredstva ulažu se u daljnja istraživanja i razvoj novih pesticida.



Slika 1. Uklanjanje uzročnika malarije i tifusa u Drugom svjetskom ratu uz pomoć DDT-a [4]

2.2. Podjela pesticida

Kao što ima više načina definiranja pesticida, tako postoji i nekoliko načina klasificiranja pesticida: prema namjeni, po otrovnosti i riziku za ljude i okoliš, po kemijskoj građi i podrijetlu, po formulaciji, itd. [5].

2.2.1. Klasifikacija po namjeni

Najzastupljeniji su pesticidi koji se koriste u poljodjelstvu i šumarstvu, zatim pesticidi u uporabi u javnom zdravstvu te oni koji se koriste u kućanstvu. U svim spomenutim namjenama bitno je razlikovati na koje štetnike pesticid djeluje, pa po tome i dobivaju specifična imena:

- Insekticidi – uništavaju i suzbijaju insekte
- Regulatori rasta - sprječavaju sintezu hitina čime se sprječava rast i razvoj insekta
- Fungicidi – suzbijaju i uništavaju plijesni
- Larvicidi – djeluju na ličinke insekata
- Moluskicidi – namijenjeni suzbijanju puževa
- Akaricidi – djelotvorni u suzbijanju grinja
- Rodenticidi – uništavaju glodavce, posebice štakore, miševe, voluharice i druge
- Nematocidi – suzbijaju nematode
- Herbicidi – uništavaju različite vrste korova [5].

2.2.2. Klasifikacija po otrovnosti

Ni u klasifikaciji po otrovnosti nema jednoznačnosti i svaka država u svojim zakonskim odredbama navodi svoje rangiranje otrovnosti na temelju različitih parametara. Većina zemalja članica Ujedinjenih naroda prihvaća preporuke Svjetske zdravstvene organizacije o klasifikaciji pesticida po otrovnosti sadržane u dokumentu „*The WHO Recommended Classification of Pesticides by Hazard*“ (Preporučena klasifikacija pesticida Svjetske zdravstvene organizacije temeljena

na opasnosti – tablica 1). Taj temeljni dokument prihvatila je Opća skupština Svjetske zdravstvene organizacije godine 1975. i nepromijenjen je do danas, a može ga promijeniti samo Opća skupština [5].

Na osnovi te okvirne klasifikacije izrađene su tablice u kojima su uvršteni pesticidi danas u uporabi i to na temelju akutne oralne i dermalne letalne doze 50 % (LD_{50}^1). U obzir se također uzimaju i potencijalni ireverzibilni učinci (karcinogenost, teratogenost...) [5].

Tablica 1. Preporučena klasifikacija pesticida Svjetske zdravstvene organizacije temeljena na opasnosti [5]

Skupina	LD ₅₀ za štakora (mg/kg tjelesne težine)			
	Oralno		Dermalno	
	Krutine	Tekućine	Krutine	Tekućine
Ia Ekstremno opasni	5 ili manje	20 ili manje	10 ili manje	40 ili manje
IIb Vrlo opasni	5-50	20-200	10-100	40-400
III Umjereno opasni	50-500	200-2000	100-1000	400-4000
IV Malo opasni	Više od 500	Više od 2000	Više od 1000	Više od 4000

2.2.3. Klasifikacija prema kemijskoj građi

Ima vrlo mnogo kemijski srodnih tvari koje pokazuju raznovrsna pesticidna svojstva, pa ih je nemoguće sve nabrojati. Među najpoznatijima se ističu:

- Klorirani ugljikovodici
- Organofosforni spojevi (esteri fosforne kiseline)
- Monometilni karbamati (esteri karbaminske kiseline)
- Piretroidi (esteri krizantemske kiseline)
- Supstituirani fenoli (nitrofenoli i klorofenoli)
- Bipiridinski spojevi
- Triazini

¹ LD₅₀ – letalna doza 50% je doza koja kod 50% ispitanih jedinki štakora izaziva smrt

- Kumarini [5].

2.2.4. Klasifikacija prema formulaciji

Jedna ili više aktivnih tvari u pesticidima može biti formulirana u različitim oblicima i koncentracijama pa tako se najčešće nalaze:

- Tekućine (emulzije za razrjeđivanje vodom ili drugim otapalima)
- Praškasti pripravci (topljivi u vodi ili u drugim otapalima)
- Granulirani preparati (za tretiranje zemljišta)
- Mamci (mješavine s parafinom ili žitom)
- Plinovi (inicijalno u krutom ili tekućem obliku)
- Sprejevi (s različitim plinovitim potiskivačima)
- Premazi (u bojama i lakovima) [5].

2.3. Načini i mehanizam djelovanja pesticida

Aktivne tvari pesticida dijele se prema načinu djelovanja i prema mehanizmu djelovanja. Način djelovanja govori o načinu usvajanja pesticida u štetni organizam i pokretljivost unutar biljke nakon njegovog usvajanja. Mehanizam djelovanja očituje se nakon prodora aktivnih tvari u štetni organizam kao ometanje jednog ili više biokemijskih procesa u štetnom organizmu (npr. inhibicija sinteze lipida).

Sredstva za zaštitu bilja nakon primjene mogu se na tretiranoj biljci ponašati nesistematično ili sistematično. Nesistematična (kontaktna) sredstva za zaštitu bilja nakon primjene ostaju u obliku zaštitne prevlake na površini tretiranih biljnih dijelova i ne premještaju se provodnim sustavom. Sistematična sredstva za zaštitu bilja nakon primjene biljka upija (apsorbira), a biljka provodi sredstva za zaštitu bilja svojim provodnim sustavom.

Sredstvo za zaštitu bilja ima određeni spektar djelovanja na štetne organizme koje učinkovito suzbija. Mnoga sredstva za zaštitu bilja osim pune djelotvornosti na dozvoljeni ciljani organizam mogu imati i popratna ili sporedna djelovanja na druge štetne organizme, ali isto tako i na korisne organizme.

Svako sredstvo za zaštitu bilja ne smije imati univerzalno djelovanje već selektivno, tj. suzbijati samo određene štetne organizme. Za insekticid je bitno da djeluje samo na ciljanu skupinu štetnih kukaca, a ne i na korisne kukce [2].

2.4. Raspadanje pesticida

Pesticidi koji su nakon primjene dospjeli u okoliš mogu se razgraditi fotokemijski, katalitički i mikrobiološki. Većina pesticida koja apsorbira vidljivu ili UV-svjetlost podliježe fotokemijskoj razgradnji kada se izlaže svjetlosti, a do fotokemijske razgradnje dolazi samo kod pesticida koji su bliže površini odnosno do kojih dopire sunčeva svjetlost.

Kod katalitičke razgradnje dolazi do redukcije, oksidacije, hidrolize i izomerizacije pesticida. Tako na primjer ioni mangana i kobalta mogu katalizirati oksidacijske i redukcijske reakcije, a ioni bakra kataliziraju hidrolizu nekih organofosfornih estera.

Neki mikroorganizmi prisutni u okolišu mogu razgrađivati pesticide, ali je taj proces najčešće vrlo spor. Utvrđeno je da su to najčešće bakterije koje razgrađuju određenu grupu pesticida i istražen je njihov put razgradnje takvih spojeva što je prikazano u tablici 2 [6].

Tablica 2. Razgradnja nekih pesticida pomoću mikroorganizama [6]

Pesticidi	Mirkoorganizmi	Put razgradnje
DDT, Lindan, Heptaklor, Klordan	<i>Aerobacter aerogenes</i> , <i>E. coli</i> , <i>Proteus</i> , <i>Clostridium</i> , <i>Pseudomonas fluorescens</i> , <i>Streptomyces</i> , <i>Aspergillus flavus</i>	Reduktivna deklorinacija (anaerobno) i dehidrokloriranje (aerobno)
Diazinon, Parathion, Malathion, Karbaryl, Karbofuran	<i>Arthrobacter</i> , <i>Streptomyces</i> , <i>Flavobacterium</i> , <i>Pseudomonas</i> , <i>Nocardia</i> , <i>Trichoderma viride</i>	Hidroliza alkilnih i arilnih veza, reduktivna transformacija, reduktivno demetiliranje

2.5. Utjecaj pesticida na zdravlje ljudi

Tijekom proizvodnje, uporabe i primjene pesticida uvijek postoji mogućnost izloženosti ljudi i životinja te nepoželjne pojave u okolišu. Pesticid može imati štetne učinke na zdravlje ljudi ili uzrokovati otrovanje, što znači da je nakon izloženosti došlo do poremećaja rada ili oštećenja organa i organskih sustava u tijelu čovjeka. Akutna trovanja nastaju nakon jednokratne kratkotrajne izloženosti pesticidima pri njegovoj uporabi, a znakovi i simptomi otrovanja razvijaju se brzo. Kod kroničnih otrovanja znakovi i simptomi pojavljuju se nakon dugotrajne ili ponavljane izloženosti pa je baš zbog toga teško otkriti povezanost između izloženosti i mogućeg oštećenja zdravlja.

Svaka izloženost ne znači nužno i otrovanje već postojanje rizika pri izloženosti pesticidu i njegovu utjecaju na ljudsko zdravlje. Rizik za zdravlje ovisi o samom pesticidu ili njegovim opasnim svojstvima i o izloženosti, količini, načinu i vremenu u kojem je čovjek u dodiru s pesticidom. Opasnost od otrovanja ovisi o zdravstvenom stanju osobe, prethodnim bolestima kože i unutarnjih organa što uzrokuje različitu osjetljivost pojedinih osoba, a u pravilu su osjetljivija djeca i starije osobe. Otrovnost pesticida, osim o vrsti i količini aktivne tvari ovisi i o vrsti i količini dodatka u formulaciji, kao i o formulaciji [2].

Pridržavajući se propisanih doza za primjenu, broja i rokova tretiranja, pridržavanja karenci (najkraće vremensko razdoblje koje je prošlo od zadnjeg tretiranja kulture do berbe) te primjene samo na kulturama na kojima je sredstvo za zaštitu bilja odobreno, ovisit će hoće li ostaci biti u skladu s maksimalno dopuštenim količinama ostataka pesticida (MDK) ili će se u hrani naći u nedopuštenim koncentracijama koje potencijalno mogu ugroziti zdravlje ljudi. Razina ostataka pesticida ovisi o količini primijenjenog sredstva za zaštitu bilja, o poljoprivrednoj kulturi, o broju primjena i fizikalno – kemijskim svojstvima sredstva za zaštitu bilja te o karenci.

Vrijeme karenci je potrebno poštovati da bi se primijenjeno sredstvo za zaštitu bilja razgradilo, kako propisane MDK vrijednosti u vrijeme žetve/berbe ne bi bile prekoračene. Propisana je za svaku biljnu kulturu odvojeno i određuje se prema svojstvima sredstva za zaštitu bilja, načinu korištenja, količini primijenjenog

sredstva i metabolizmu aktivnih tvari u bilju. Karenca istog sredstva za zaštitu bilja različita je za različite kulture [2].

Primjer su podaci iz tablice 3, gdje su navedene skupine pesticida, njihove djelatne tvari, pripravak u kojem ga nalazimo na tržištu, te karenca za sredstva koja je koriste u suzbijanju sive plijesni (*Bortrytis cinerea*) prikazane na slici 2.

Tablica 3. Kemijska sredstva za suzbijanje sive plijesni i trajanje karence [7]

Skupina	Djelatna tvar	Pripravak	Primjena (%)	*Karenca (dani)
<i>fenpiroli</i>	<i>fludioksonil</i>	Switch** WG	0,08	21
<i>anilinopirimidini</i>	<i>ciprodinil</i>	Chorus WG	0,04-0,06	21
	<i>pirimetanil</i>	Pyrus 400	0,2-0,25	28
<i>hidroksianilidi</i>	<i>fenheksamid</i>	Teldor SC	0,1-0,15	21
<i>anilid ili piridin</i>	<i>boskalid</i>	Cantus DF	0,1-0,12	28
<i>pirimidin-etil-benzamid</i>	<i>fluopiram</i>	Luna Privilege	0,05	21

*karenca za vinske sorte grožđa

**kombinacija djelatnih tvari *fludioksonil* & *ciprodinil*



Slika 2. Siva plijesan na grožđu [8]

3. Tlo

Tlo je jedna od sedam sastavnica okoliša. Definira se kao površinski sloj zemljine kore sačinjen od mineralnih čestica, organske tvari, vode, zraka i živih organizama. Tlo je neobnovljiv ili uvjetno obnovljiv resurs zbog izrazito sporog procesa nastanka. Složen je i kompleksan medij i podložen je procesima propadanja i prijetnjama koje mogu u kratkom vremenskom razdoblju ozbiljno ugroziti i onesposobiti njegove funkcije. Najčešće se misli da je tlo samo prvih nekoliko centimetara dubine Zemljine površine, odnosno samo dubina do koje dopire korijenje biljaka, a zapravo se debljina tla kreće od jednog do tri metra [6].

3.1. Nastanak tla

Može se reći da tlo nastaje kao produkt brojnih kemijskih i fizikalnih te mehaničkih procesa raspadanja površinskih stijena uslijed izloženosti atmosferskim uvjetima. Fizikalni procesi podrazumijevaju raspadanje osnovne stijene na sitnije čestice različitih veličina. Razlike između temperatura znatno utječu na nastanak tla, jer se stijena pod utjecajem više temperature rasteže, pa kada se temperatura spusti stijena se steže, što dovodi do pucanja stijena. Te manje čestice stijena se transportiraju uz pomoć vjetra, vode ili leda s jednog mjesta na drugo. Bitno je naglasiti da nastale čestice imaju isti sastav kao i stijena od koje su nastale.

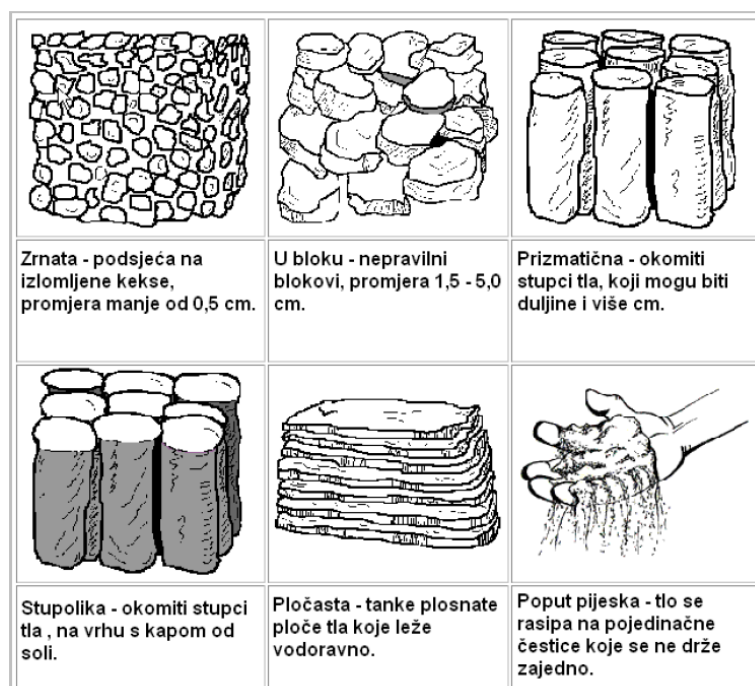
Kemijski procesi mijenjaju tip minerala osnovne stijene uslijed djelovanja vode, a ako voda sadrži kiseline i baze kemijsko raspadanje je još i veće [9]. Bez obzira što je mali afinitet između agensa (vode) i stijena te sporosti kemijskih procesa, oni u dugom geološkom razdoblju mogu biti jako izraženi. Neki od kemijski procesa kojim nastaje tlo su oksidacija, karbonizacija, hidratacija, desilikacija i najučestalije otapanje tla u vodi [10].

3.2. Svojstva tla

Da bi mogli odrediti, tj. analizirati utjecaj pesticida na tlo, potrebno je poznavati svojstva tla. Nije isto ako se pesticidi primjenjuju na tlima u čijem sastavu prevladava glina ili ako prevladava pijesak. Naime, glina je manje propusna od

pijeska i čestice gline su sklonije fizikalno – kemijskim procesima zadržavanja, pa će manja količina pesticida doći u donje slojeve tla i postoji veća mogućnost fotokemijske razgradnje. Zbog toga se određuju fizikalna, kemijska i biološka svojstva tla.

Fizikalna svojstva tla su tekstura, struktura, boja i poroznost. Na teksturu utječu vrsta i veličina čestica odnosno omjer pijeska, mulja i gline, a njihov odnos utječe na kapacitet zadržavanja vode u tlu. Vrste struktura tla su zrnata, u bloku, prizmatična, stupolika, pločasta i pjeskovita, što je prikazano na slici 3 [6].



Slika 3. Vrste struktura tla [6]

Na boju tla može utjecati oksidacija iona željeza i aluminija, zbog čega su ta tla najčešće crvena ili žuta. Tla koja sadrže puno humusa su crne boje. U crnogoričnim šumama tla su siva zbog izluživanja željeza. Boja se može razlikovati i u vodoravnom i u okomitom smjeru. Poroznost utječe na prozračivanje i specifični toplinski kapacitet. Tla s velikim porama se brzo ocijede i zadržavaju vrlo malo vode, u proljeće se brzo zagrijavaju, a i brže hlade u jesen. Male pore tlu omogućavaju visok sadržaj vode, slabo se prozračuju, u proljeće se sporije griju, pa tako u jesen se sporije hlade što znači da imaju visoki toplinski kapacitet.

Kapacitet kationske izmjene (KKI), pH vrijednost, elektrovodljivost, masa organske tvari, omjer ugljika i dušika spadaju u kemijska svojstva tla. Kapacitet kationske izmjene je sposobnost tla da zadrži katione. Kationi se vežu na negativno nabijene koloide ionskom vezom na njihovu površinu. Tla koja su pjeskovita i tla sa manje organske tvari imaju znatno manji KKI u odnosu na glinena tla i tla s više organske tvari. pH vrijednost tla je jedna od najvažnijih kemijskih svojstava tla jer utječe na reakcije u tlima. Vodikovi ioni (H^+) su dostupni u matrici tla zbog disocijacije vode, aktivnosti korijenja biljaka, mnogih kemijskih reakcija i izrazito utječu na pH vrijednost. pH vrijednost ima utjecaj na plodnost tla kroz topljivost hranjivih soli. Kada je vrijednost pH niža od 5,5 mnoge hranjive tvari postaju jako topljive, a kada je pH visoki tada je situacija obrnuta.

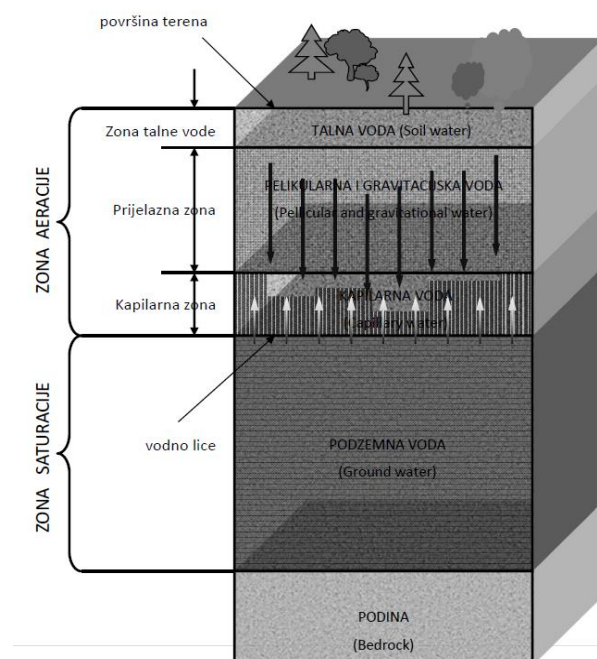
Biološka svojstva podrazumijevaju makrofloru i mikrofloru. U mikroflori su bakterije brojčano najzastupljenije, dok makrofloru čine gljive, alge, mahovine i lišajevi. Živi svijet u tlu i na tlu je vrlo važan za sve procese koji se u tlu i na tlu odvijaju [6].

4. Podzemne vode

Kao što i sam naziv kaže *podzemne vode* su vode pod zemljinom površinom tj. vode koje zauzimaju šupljine unutar geoloških formacija. Voda u podzemlje dolazi procjeđivanjem kroz pore tla i nezasićenu zonu vodonosnika procesom infiltracije. Na infiltraciju utječu oborine (količina, intenzitet, trajanje oborina), karakteristike tla, saturacija tla, pokrovne naslage, nagib terena te evapotranspiracija [11, 12].

S obzirom na postanak, podzemne vode se dijele na meteorske (vadozne) koje nastaju infiltracijom atmosferske (oborinske), riječne ili jezerske vode. Sljedeće su juvenilne vode koje nastaju kondenzacijom vodene pare iz Zemljine unutrašnjosti te još postoje konatne vode koje se nalaze u stijenama od vremena zatrpavanja potolina sedimentima.

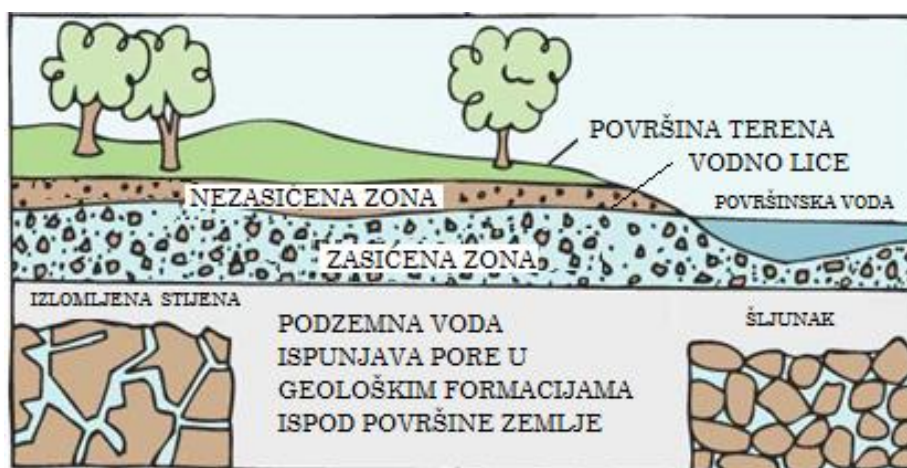
Voda u podzemlju je raspoređena u dvije zone, od površine do vodnog lica proteže se zona aeracije (nezasićena zona) te na zonu saturacije (zasićenu zonu) gdje je donja granica podina ili nepropusni sloj, slika 4. U zoni aeracije šupljine su samo djelomično ispunjene vodom, preostali dio šupljina ispunjen je zrakom. Ova zona se dijeli na prijelaznu zonu te na zonu kapilarnog dizanja vode [11].



Slika 4. Raspodjela podzemne vode [11]

U zoni saturacije su sve šupljine ispunjene vodom i to se područje naziva vodonosnik (slika 5) [11]. Voda u vodonosniku može biti pod utjecajem gravitacije ili pod hidrostatskim tlakom. Podzemne vode pod hidrostatskim tlakom nazivaju se arteške podzemne vode koje se nalaze u arteškim vodonosnicima. Površina zasićene zone naziva se vodno lice. Vodno lice može se nalaziti neposredno ispod površine terena ili može biti duboko ispod površine.

Vodonosnici su najčešće građeni od stijena primarne i sekundarne poroznosti. Voda se kroz njih kreće zbog velikih prostora između čestica koji omogućuju propusnost. Brzina protjecanja podzemne vode ovisi o veličini pora između čestica tla ili pukotina u stijeni i o povezanosti tih prostora [13].



Slika 5. Dijelovi vodonosnika i mogući prostori koje podzemna voda ispunjava u vodonosniku [13]

Propusnost stijena je vrlo važna značajka stijena za prihranjivanje vodonosnika koja ovisi o poroznosti. Ako je strujanje odnosno tečenje brže onda se mjeri u m/s ili m/min, a ako je tečenje sporo onda u m/dan.

5. Poljoprivreda

Poljoprivreda je gospodarska djelatnost čija je svrha uzgoj biljaka i životinja radi proizvodnje hrane za prehranu stanovništva. Prvi oblici obrade zemlje pojavljuju se oko 8000. god. Pr. Kr. u jugozapadnoj Aziji. Stare civilizacije su s razlogom odabirale područja uz velike rijeke za formiranje naselja zbog povoljnih pedoloških i klimatskih uvjeta za razvoj poljoprivrede [14]. U 20. stoljeću dolazi do preokreta u poljoprivrednoj praksi, posebice zato što se uvodi poljoprivredna kemija. Poljoprivredna kemija uključuje primjenu kemijskih gnojiva, insekticida i fungicida [15].

5.1. Oblici poljoprivrednih gospodarstava

Obiteljsko poljoprivredno gospodarstvo (OPG) najrašireniji je oblik poljoprivrednih gospodarstava u Hrvatskoj. U tom se slučaju članovi uže zajednice se bave poljoprivredom na malom području s ograničenim resursima i proizvode dovoljno hrane za potrebe svoje obitelji, a tek viškove prodaju. S druge strane, komercijalna intenzivna poljoprivreda teži čim većem i obilnijem prinosu pa se naziva i industrijska poljoprivreda. Takva poljoprivreda uključuje velika poljoprivredna područja ili veliki broj životinja te velike ulazne resurse (sjeme, pesticidi, gnojiva...) kao i tešku mehanizaciju (slika 6) [15].



Slika 6. Moderan način prskanja usjeva na velikim površinama [16]

5.2. Ekološka poljoprivreda

Ekološka (biološka, organska) poljoprivreda široj javnosti je najbolje poznata kao „proizvodnja zdrave hrane“, odnosno poljoprivreda u kojoj se ne koriste pesticidi i mineralna gnojiva. Bit ekološke poljoprivrede nije samo u izostavljanju pesticida i mineralnih gnojiva, već u sveukupnom gospodarenju kojim ovo postaje moguće. Eko-poljoprivrednik nastoji na najučinkovitiji mogući način iskoristiti agro-ekološke, materijalne i ljudske resurse kojima raspolaže. Isto tako on teži da što manje naruši prirodne procese i cikluse te da svojim zahvatima iste što više ojača i usmjeri u korist poljoprivredne proizvodnje. Ovo ujedno omogućuje da se potrebe za unosom mineralnih gnojiva, pesticida i ostalih tvari koje se dokupljuju izvan gospodarstva, a koje predstavljaju svojevrsne „štake“ da podupru „bolesno“ tlo, biljke i životinje posve izostave ili svedu najmanju moguću mjeru.

Gnojidba se u ekološkoj poljoprivredi vrši prvenstveno organskim gnojivima (stajski gnoj, zelena gnojidba, neka komercijalna gnojiva), a kod zaštite bilja, naglasak je na preventivi – na mjerama koje onemogućuju ili usporavaju razvitak biljnih bolesti i štetnika. Primjer nekih od tih mjera su širok plodored i higijena tla, gnojidba i izgradnja organske tvari, upotreba otpornih sorata, jačanje biološke raznovrsnosti i održavanje hranidbenih lanaca. Tek kada se te mjere pokažu nedostatnima, koriste se mjere i sredstva za „liječenje“. Ovdje se ubraja prskanje prirodnim tvarima, od kojih je većina netoksična ili slabo toksična te razmjerno bezopasna za okoliš i prirodu. Među najčešća sredstva spadaju biljni ekstrakti, sapuni, preparati na mineralnoj bazi, ulja, propolis, homeopatske otopine, ekstrakti komposta itd. [17]

5.3. Zakon o održivoj uporabi pesticida

Još 2014. godine donesen je Zakon o održivoj uporabi pesticida. Ovim se Zakonom uređuje Nacionalni akcijski plan za postizanje održive uporabe pesticida, sustav izobrazbe profesionalnih korisnika pesticida, distributera i savjetnika, sustav distribucije i prodaje pesticida, rukovanje pesticidima, skladištenje i postupanje s ambalažom pesticida, itd..

Svrha Zakona je postizanje održive uporabe pesticida, smanjenje rizika i negativnih učinaka od uporabe pesticida na način na koji osigurava visoku razinu zaštite ljudi i životinja te zaštite okoliša i očuvanja biološke raznolikosti, uvođenje obvezne primjene temeljnih načela integrirane zaštite bilja za suzbijanje štetnih organizama bilja i alternativnih pristupa i tehnika koje ne uključuju kemijske mjere zaštite bilja radi postizanja održive i konkurentne poljoprivrede.

Svi profesionalni korisnici, distributeri i savjetnici moraju imati primjerenu izobrazbu koja se sastoji od osnovnog i dopunskog modula izobrazbe za stjecanje i obnavljanje odgovarajućih znanja od sigurnom rukovanju s pesticidima i pravilnoj primjeni pesticida. Dužni su položiti ispit kojim potvrđuju da posjeduju razinu znanja za sigurno rukovanje i pravilnu primjenu pesticida, obavljanje poslova distribucije i prodaje pesticida te davanje savjeta u prodaji pesticida te savjeta za primjenu pesticida u proizvodnji hrane i zaštite bilja, biljnih proizvoda i objekata od štetnih organizama.

Nakon položenog ispita dobiva se identifikacijska iskaznica (slika 7), a ona se izdaje na temelju potvrde o položenom ispitu. Iskaznica glasi na ime i prezime osobe koja je položila ispit te je iskaznicu potrebno pokazati prilikom kupnje pesticida [18].



Slika 7. Identifikacijska iskaznica ovlaštenog korisnika pesticida (Modificirano prema: [19])

6. Utjecaj pesticida na okoliš

Tijekom primjene sredstava za zaštitu bilja na otvorenim prostorima neciljani organizmi mogu biti izloženi sredstvu za zaštitu bilja zbog unosa kontaminirane hrane, vode ili zbog izravne izloženosti prilikom primjene. Tako se ptice i sisavci izlažu sredstvu za zaštitu bilja prilikom konzumacije kukaca, riba, gujavica i biljnih dijelova koji sadrže ostatke tih sredstava, dok najveći problem predstavljaju sredstva u obliku granula, peleta, mamaca i tretirano sjeme. Vodeni organizmi su isto tako vrlo izloženi sredstvima za zaštitu bilja. Najčešći način unošenja pesticida u vodotoke je zbog zanošenja što se može smanjiti primjenom pravilnih sapnica. Isto tako pesticidi u vodotoke mogu doći prilikom velikih kiša ili infiltracijom. Veliki problem predstavlja utjecaj pesticida na pčele i ostale oprašivače, a veliku opasnost za njih predstavljaju sredstva za zaštitu bilja iz skupine insekticida te sjetva sjemena tretiranom aktivnim tvarima iz skupine neonikotinoida. Zato se zabranjuje primjena sredstava za zaštitu bilja za vrijeme aktivnosti pčela, posebno ako je kultura na koju se primjenjuje u cvatnji. Isto tako, ako su sredstva za zaštitu bilja koja se primjenjuju jako toksična, primjenjuju se mjere zatvaranja košnica na određeno vrijeme ovisno o trajanju toksičnosti sredstva. Organizmi u tlu mogu biti izloženi ostacima sredstava i njegovim metabolitima koji dopiru na tlo prilikom primjene. Prilikom primjene sredstava za zaštitu bilja, ako dođe do zanošenja, neciljano bilje na nepoljoprivrednim površinama u blizini primjene isto tako može biti ugroženo, najčešće prilikom upotrebe sredstava za suzbijanje korova (herbicidi) na poljoprivrednim površinama.

Da bi se smanjio rizik, potrebno je poštivati propisane mjere zaštite kod primjene sredstava za zaštitu bilja. U slučaju da primjena sredstva predstavlja rizik za pojedine neciljane organizme, to je potrebno označiti na etiketi sredstva za zaštitu. Na toj etiketi potrebno je naznačiti i da li je potrebno sredstvo u potpunosti unesti u tlo, ukloniti rasuto sredstvo, da se sredstvo ne smije primjenjivati prilikom parenja ptica, da se to sredstvo ne smije uopće upotrebljavati u tlu, da treba poštivati zone sigurnosti od-do nepoljoprivredne površine itd. [2].

Da bi se pesticid moglo transportirati iz tvornice u prodavaonicu te iz prodavaonice do korisnika, pesticid je potrebno staviti u ambalažu. Nakon upotrebe ta ambalaža postaje otpad i potrebno ju je zbrinuti na pravilan način. Zbrinjavanje prazne ambalaže, ostataka škropiva i pesticida uređeno je propisima o otpadu i spada u kategoriju zbrinjavanja opasnog otpada. Proizvođač pesticida, kao i posjednik otpada, ima obavezu zbrinuti praznu ambalažu, ostatke škropiva ili pesticida na način siguran za zdravlje i okoliš.

Prazna ambalaža pesticida ne smije se koristiti u druge svrhe. Nije dozvoljeno pretakanje pesticida u drugu vrstu ambalaže koja za to nije predviđena, jer i ona u tom slučaju postaje opasan otpad.

U Republici Hrvatskoj postoji udruga proizvođača i zastupnika sredstava za zaštitu bilja (CROCPA) koja provodi akcije sakupljanja i zbrinjavanja ambalažnog otpada sredstava za zaštitu bilja. Na mjestima na kojima se povremeno sakuplja otpadna ambalaža postoji potreba privremenog skladištenja kod korisnika te je korisnik dužan otpadnu ambalažu čuvati izvan dohvata djece, domaćih i divljih životinja, zaštićenu od padalina i sunčevog zračenja [2].

6.1. Utjecaj pesticida na tlo

S obzirom na položaj tla između litosfere i atmosfere, tlo je prijemnik niza različitih tvari koje u njega dospijevaju iz atmosfere ili ih čovjek nekontrolirano unosi pri uporabi tla u izgradnji i korištenju infrastrukture ili korištenjem tla u poljoprivredne svrhe. Zahvaljujući mehaničkoj, fizikalnoj i fizikalno-kemijskoj sorpciji mnoge od navedenih onečišćujućih tvari se nakupljaju u tlu pa tlo ima ulogu sakupljača. Isto tako onečišćujuće tvari mogu iz tla dospjeti u druge sastavnice, npr. u hranidbeni lanac ili ispiranjem dospijevaju u podzemne vode, tako i u pitku vodu pa je tada tlo posredni izvor onečišćenja [20].

Istraživanjima štetnih utjecaja na tlo, za razliku od vode i zraka, pristupa se mnogo kasnije, odnosno tek kada su se u većoj mjeri počeli pojavljivati problemi vezani uz oštećenje i onečišćenje produktivnih tala kao posljedica ljudske aktivnosti. Klasifikacija oštećenja tla je vrlo složen postupak pri čemu treba voditi briga o značajkama tla i odabiru jedne od značajki tla kao polazišne osnove za

ocjenu stupnja oštećenja. S obzirom na značajke tla, tlo kao više namjenski resurs, može se smatrati oštećenim za jednu namjenu, dok se istodobno može smatrati neoštećenim i upotrebljivim za drugu namjenu. U Republici Hrvatskoj se koristi klasifikacija prema Bašiću prikazana u tablici 4, a utemeljena je na stupnju oštećenja, vrsti oštećenja, procesima oštećenja i posljedicama [20].

Iz tablice 4 se jasno vidi da ostaci pesticida izazivaju drugi stupanj oštećenja tla, što znači da je tlo osrednje do teško obnovljivo. Posljedice prisutnosti ostataka pesticida su te da hrana postaje neupotrebljiva zbog mutagenih, kancerogenih ili teratogenih učinaka, a ugroženi su i drugi ekosustavi.

Tablica 4. Klasifikacija oštećenja tla [20]

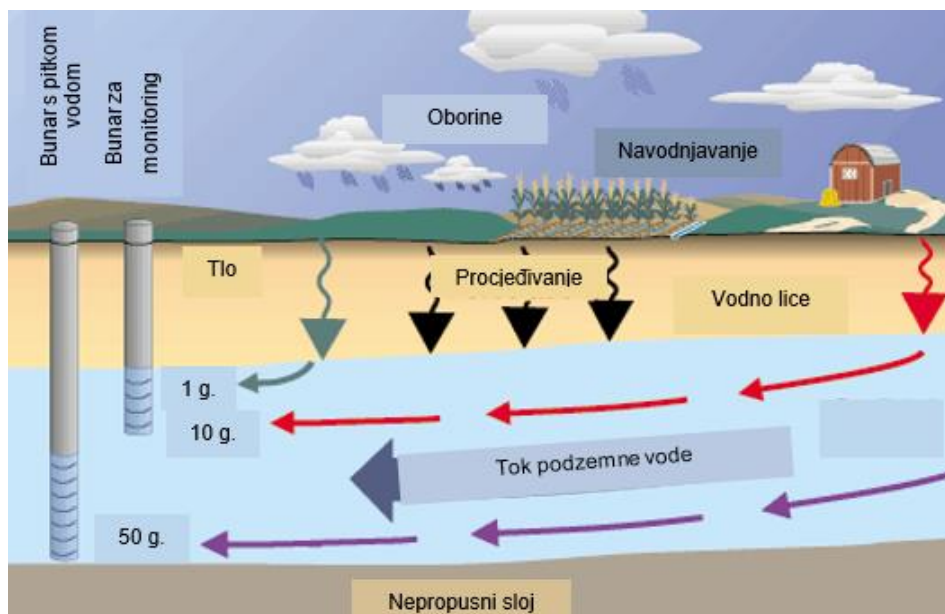
Stupanj oštećenja	Vrsta oštećenja	Procesi oštećenja	Posljedice
I. stupanj SLABO LAKO OBNOVLJIVO (REVERZIBILNO)	Degradacija tala u intenzivnoj proizvo- dnji	1.1. Degradacija fizikalnih značajki tla; 1.2. Degradacija kemijskih značajki; 1.3. Degradacija bioloških značajki; 1.4. Degradacija hidrome- lioracijama.	Antropogena zbijanja tla; Poremećaj vodozračnih prihika; Veći utrošak energije u obradi; Zakiseljavanje i zaslanjiva- nje; Fitotoksični učinci; Smanjena biogenost; Poremećen odnos mikroflo- re, infekcija tla.
II. stupanj OSREDNJE TEŠKO OBNOVLJIVO (UVJETNO RE- VERZIBILNO)	Onečišćenje – Zagađenje	2.1 Teški metali i ostali toksični elementi; 2.2 Ostaci pesticida i PAH-ovi; 2.3 Petrokemikalije; 2.4 Radionuklidi; 2.5 Imisijska acidifikacija.	Hrana neupotrebljiva zbog mutagenoga, kancerogenog ili teratogenog djelovanja; Depresija rasta biljke; Fitotoksični učinci; Ugroženi drugi ekosustavi.
III. stupanj TEŠKO NEOBNOVLJIVO (IREVERZIBILNO)	Premještanje – Translokacija	3.1 Erozija vodom i vjet- rom; 3.2 Eksploatacija kamena, šljunka i drugih gra- đevinskih materijala; 3.3 Odnos tla plodi- noma; 3.4 Posudišta tla; 3.5 Prekrivanje komunal- nim i proizvodnim ot- padom; 3.6 Prekrivanje drugim tlom; 3.7 Oštećenja šumskim požarom.	Gubitak dijela tla ili cijelog profila; Promjena stratigrafijske profi- la; Smanjenje proizvodnih površina; Smetnje u obradi tla; Povećana heterogenost pokrova tla; Povećani troškovi proizvo- dnje; Smanjen prinos; Ugroženi drugi ekosustavi; Gubitak proizvodnih povr- šina.
IV. stupanj NEPOVRATNO (TRAJNI GUBITAK TLA)	Prenamjena	4.1 Izgradnja urbanih područja; 4.2 Industrijski, energetski objekti, prometnice, zračne luke; 4.3 Hidroakumulacije.	Smanjena ukupna proizvo- dna površina.

Najčešće onečišćujuće tvari u tlu su teški metali, policiklički aromatski ugljikovodici (PAHs) te postojani organski polutanti (POPs).

Mogući izvori postojanih organskih onečišćivači su mnogobrojni i obično se javljaju u kultiviranom tlu nakon intenzivne primjene mineralnih gnojiva i različitih sredstava za zaštitu. U urbana tla dopijevaju taloženjem iz zraka kao posljedica emisija iz industrije. Svi ovi spojevi imaju zajedničke značajke, poput postojanosti, lipofilnosti, toksičnosti, bioakumulacije i mogućnost transporta zrakom na velike udaljenosti. U tlu se čvrsto vežu na čestice tla koje se ponašaju kao okolišni sakupljači i rezervoari ovih tvari. Najrašireniji spojevi iz te skupine su poliklorirani bifenili (PCBs), organoklorovi pesticidi (OCPs) te poliklorirani dibenzofurani (PCDFs) [20].

6.2. Utjecaj pesticida na podzemne vode

Kako se voda kreće na površini, tako se kreće i ispod površine te na taj način odnosi sa sobom suspendirane i otopljene tvari kao što su pesticidi [21]. Onečišćenje podzemnih voda pesticidima je problem na nacionalnoj razini jer podzemnu vodu koristi velik broj stanovništva kao pitku vodu. S obzirom da se stanovništvo u poljoprivrednim područjima oslanja na pitku vodu iz podzemlja, u takvim područjima je to najveći problem. Sedamdesetih godina prošlog stoljeća se smatralo da tlo djeluje kao zaštitni filter te da na taj način zaustavljaju pesticide da dođu u doticaj s podzemnim vodama. Prilikom određivanja kvalitete podzemne vode, važno je uzeti u obzir vremenski period između primjene pesticida i dolaska tog pesticida do bunara za crpljenje pitke vode, jer učinci korištenja poljoprivrednih zemljišta mogu postati vidljivi tek nakon desetak godina (slika 8). Taj vremenski period ovisi o propusnosti slojeva tla iznad vodonosnika [22].



Slika 8. Pronos onečišćenja s površine tla ovisno o dubini vodonosnika [22]

Pesticide u manjoj mjeri nalazimo u podzemnoj vodi nego u vodotocima. Najčešće se mogu detektirati u plitkim vodonosnicima ispod poljoprivrednih područja, gdje je voda u više od 50 % bunara najčešće sadrži jedan ili više pesticidnih spojeva. Dublji vodonosnici isto tako sadrže pesticide, češće njihove ostatke [23].

Dubina podzemne vode, geološki uvjeti, topografija, klima te navodnjavanje uvelike utječu na ispiranje pesticida i njihov dolazak u podzemnu vodu. Podzemna voda na nekim mjestima može biti samo nekoliko metara ispod površine, što smanjuje filtarska svojstva tla i adsorpciju pesticida. U takvim slučajevima su potrebne dodatne mjere opreza u svrhu zaštite podzemne vode. Veći problem je prilikom pojave velikih kiša te kada je tlo vrlo velike propusnosti. U ovom slučaju otopljeni pesticidi do podzemne vode dolaze u roku od nekoliko dana. Isto tako dubina podzemne vode varira ovisno o godišnjem dobu, količini padalina, navodnjavanju i njezinoj eksploataciji. Razina podzemne vode u ljeto obično opada zbog isparavanja i veće potrebe biljaka za vodom, pa je zbog toga mogućnost tla kao filtarskog sredstva vrlo velika.

Osim dubine do podzemne vode, vrlo je važna propusnost slojeva između površine i podzemne vode. Tako šljunak i drugi jako propusni materijali

omogućuju vodi i otopljenim pesticidima da slobodno prolaze do podzemne vode. Na takvim terenima je kvaliteta podzemne vode vrlo loša. S druge strane, slojevi gline su slabije propusni i sprečavaju kretanje vode i u njoj otopljenih pesticida. Vodonosnici u vapnenačkim naslagama su vrlo osjetljivi zbog toga što voda s otopljenim pesticidima vrlo brzo može doći do vodonosnika kroz veće ili manje pukotinske sustave.

Područja s velikom količinom oborina su najčešće osjetljiva na ispiranje pesticida, osobito ako su tla vrlo propusna. Ako ubrzo nakon primjene pesticida dođe do pojave veliki kiša ili obilnog navodnjavanja, pesticidi vrlo brzo dolaze u dublje slojeve tla, odnosno postaju nedjelotvorni za ciljanog štetnika zbog kojeg su primijenjeni i vrlo brzo postaju potencijalni zagađivači podzemne vode.

Kombinacijom čimbenika navedenih u tablici 5, mogu se odrediti najranjivija područja koja pogoduju onečišćenje podzemne vode pesticidima.

Tablica 5. Čimbenici koji ukazuju na najveću vjerojatnost onečišćenja podzemne vode pesticidima [23]

Svojstva pesticida	Karakteristike tla	Uvjeti zemljišta	Pravilna primjena
<ul style="list-style-type: none"> visoka topivost slaba adsorpcija postojanost 	<ul style="list-style-type: none"> pijesak i šljunak niski sadržaj organske tvari 	<ul style="list-style-type: none"> plitka dubina podzemne vode vlažna klima i navodnjavanje udubljenja gdje se sakuplja voda 	<ul style="list-style-type: none"> loše izabrano vrijeme primjene (prije velikih kiša) prekomjerna količina pesticida

Najveću pozornost treba pridati pesticidima koji su vrlo topivi, koji se ne adsorbiraju na čestice tla i one koji imaju dugi vijek raspadanja [23].

Nakon dugotrajnog testiranja podzemne vode na prisutnost pesticida u njoj, analizirano je vrlo malo uzoraka vode koja bi bila štetna za ljudsko zdravlje zbog sadržaja pesticida [22].

7. Sanacija ili remedijacija onečišćenja

Sanacija ili remedijacija tla je postupak kojim se smanjuje ili uklanja onečišćujuća tvar iz tla toliko da njen sadržaj dopušta korištenje tla sanirane lokacije. Ovisno o ostvarenoj razini sanacije korištenje tla može biti ograničeno ili neograničeno. Postoje tri cilja u određivanju ciljeva sanacije/remedijacije: čišćenje tla do razine uvjeta lokalnog okoliša, čišćenje prema kriterijima nastanka i čišćenje u skladu gospodarenja onečišćenim tlima na lokacijama širom svijeta.

Iako sanacija onečišćenog tla pridonosi socijalnom ili ekonomskom boljitku, ona istodobno može izazvati znatne troškove te uzrokovati znatne smetnje na lokaciji ili u njezinoj okolini, zbog čega su kriteriji za sanaciju posebni za svako područje.

Osnovni kriteriji pri odabiru metode remedijacije su tip, vrsta i količina onečišćujuće tvari, mjesto gdje bi se remedijacija provodila (*in situ*-na mjestu onečišćenja bez iskapanja ili *ex situ*- nakon iskapanja na središnjem odlagalištu), budući način korištenja zemljišta, vrijeme izloženosti onečišćujućoj tvari, ali i tip tla na kojem bi se te tehnologije trebale primijeniti.

Potencijalno moguće i ekonomski isplative metode remedijacije su: biološka, kemijska, fizikalna i termalna remedijacija. Te metode navedene su u tablici 6, a koriste se u svrhu uklanjanja štetnih sastojaka iz tla. Kod provođenja ovih metoda dolazi do djelomičnog ili potpunog uništavanja živih, korisnih organizama te na taj način tlo postaje sterilno što opet nije dobro pa se za ovim metodama poseže ukoliko je to stvarno nužno.

Tablica 6. Pregled metoda sanacije/remedijacije tla [20]

Pedobiološki prihvatljive metode	
Biološka remedijacija	
1.	Bioremedijacija tla
2.	Bioventilacija tla
3.	Fitoremedijacija tla
Pedobiološki dvojbene metode	
Kemijska remedijacija	
1.	Elektrokemijska remedijacija
2.	Poplavljanje tla
3.	Ispiranje tla
4.	Solidifikacija/stabilizacija tla
5.	Prirodno slabljenje/smanjenje onečišćenosti tla
Neprihvatljive metode – pedocid	
Termalna remedijacija	
1.	Spaljivanje tla
2.	Vitrifikacija/postakljivanje tla
3.	Solarna – fotokemijska razgradnja tla

7.1. Biološka remedijacija

Kod biološke remedijacije tla sanacija se provodi uz pomoć mikroorganizama ili biljaka tako da se onečišćujuća tvar blokira ili odstrani[20].

- **Bioremedijacija**

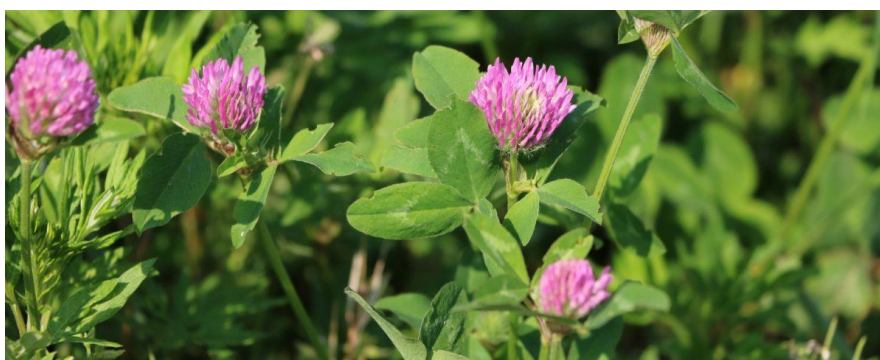
Podrazumijeva primjenu mikroorganizama, a biološka degradacija se odvija u njihovim stanicama, kroz resorpciju neke onečišćujuće tvari, gdje se uz pomoć enzima onečišćujuća tvar razgrađuje u metabolite. Ova metoda se koristi kod razgradnje ili razlaganja kemikalija u poljoprivredi i pesticida te nafte, loživog ulja, fenola, cijanida, impregnacijskih sredstava...[20].

- **Bioventilacija**

Oblik biološke remedijacije *in situ* u kojem se koristi zrak, kisik ili metan, a u tlo se unose injektiranjem kroz bušotine. U ovom postupku se injektira zrak ili drugi plin u zonu onečišćenja takvom brzinom da se njegovim strujanjem pojača isparavanje organskih onečišćujućih tvari i istovremeno se ostvare optimalni uvjeti za aerobnu mikrobnu razgradnju slabije hlapivih organskih spojeva. Ova metoda se koristi za tla onečišćena eksplozivima, naftnim ugljikovodicima, petrokemikalijama, otapalima te pesticidima [20].

- **Fitoremedijacija**

Naziva se još i *zelena tehnologija* sanacije onečišćenog tla, a podrazumijeva korištenje viših biljaka u svrhu čišćenja onečišćenja. Biljke imaju sposobnost uklanjanja, razgradnje ili imobilizacije relativno velikog broja onečišćujućih tvari, posebice teških metala. Za uklanjanje agrokemikalija iz tla koristi se lucerna (*Medicago sativa*) prikazana na slici 9 [20].



Slika 9. Lucerna (*Medicago sativa*) [24]

7.2. Kemijska remedijacija

- **Elektrokemijska remedijacija**

Proces kojim se izdvajaju teški metali, radionuklidi ili organska onečišćenja iz tla djelovanjem slabe istosmjerne struje ili napona kroz mrežu katoda i anoda u onečišćenom tlu u svrhu pokretanja naponskog gradijenta [20].

- **Poplavljivanje tla**

Kod ovog postupka onečišćeno tlo se poplavljuje vodom ili vodenim otopinama kiselina, lužina, deterdženata. Otopine se primjenjuju na površini ili se unose u tlo površinskim poplavljivanjem, injektiranjem u vertikalne ili horizontalne bušotine, bazenskim ili kanalskim infiltracijskim sustavom. Primjenjuje se na tlima onečišćenim metalima te hlapljivim i poluhlapljivim organskim spojevima, a provodi se *in situ* [20].

- **Ispiranje tla**

Provodi se *ex situ*, a temelji se na ispiranju onečišćujućih tvari sa čestica tla vodenim otopinama različitih aditiva ili se provodi u svrhu odvajanja onečišćenog od čistog tla. Postupak se koristi kod onečišćenja tla naftom i naftnim derivatima, radionuklidima, teškim metalima, polikloriranim bifenilima, pesticidima...[20].

- **Solidifikacija tla**

Temelji se na imobilizaciji onečišćujućih tvari u tlu za što se koristi reakcija između dodanih reagensa i onečišćujućih tvari u tlu. Često se koristi kako bi se smanjio utjecaj onečišćenja na okoliš. Postupak se može provoditi *in situ* i *ex situ* uz pomoć rotirajućih miješalica ili reaktora [20].

- **Prirodno čišćenje**

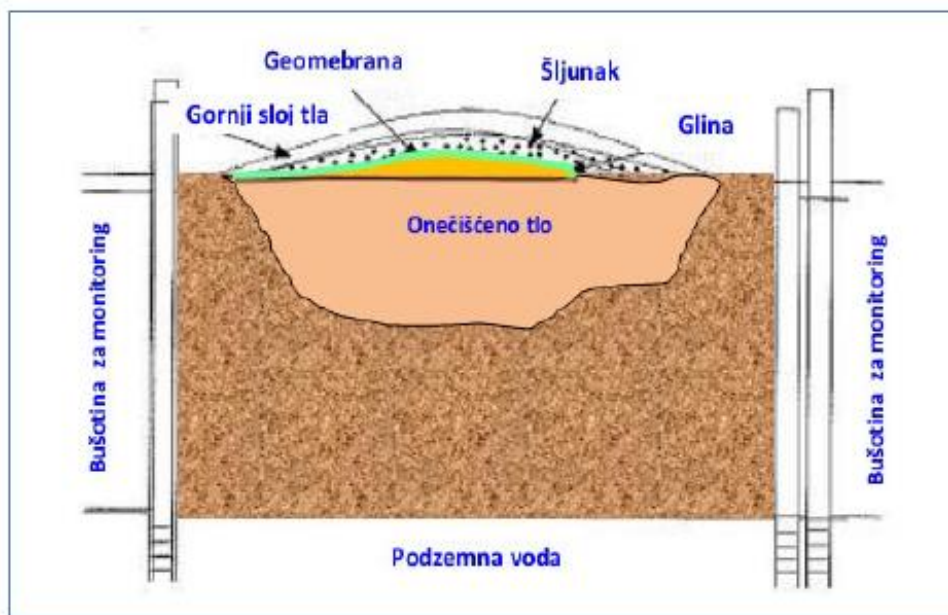
Tehnika koja se koristi prirodnim procesima na duže vrijeme u kojem dolazi do slabljenja ili smanjenja onečišćenosti. Ovaj način je najjeftiniji, ali i najdulje traje. Koristi se za uklanjanje onečišćenosti halogeniranim hlapljivim i poluhlapljivim organskim spojevima i naftnim derivatima, a ne primjenjuje se kod sanacije onečišćenog tla pesticidima [20].

7.3. Fizikalna remedijacija

Kod kemijske i biološke remedijacije dolazi do promjena kemijskih i fizikalnih značajki tla, no kod fizikalne remedijacije to nije slučaj [20].

- **Prekrivanje/kapsuliranje**

Onečišćeno tlo se pokriva višeslojnim pokrovom, kako bi se zaštitilo od erozije vodom i vjetrom te spriječio izravan utjecaj onečišćenog tla na biljni i životinjski svijet. Provodi se jednim slojem plodnog tla ili se može izvoditi u više slojeva kombinacijom slojeva tala i geosintetskih materijala različite propusnosti (slika 10) [20].



Slika 10. Prekrivanje male površine onečišćenog tla [20]

- **Iskop tla**

Primjenjuje se isključivo u slučaju jako onečišćenih tala, kao što su onečišćenja radionuklidima ili toksičnim teškim metalima visokih koncentracija. Zahtijeva se iskop takvog tla i njegova sanacija te vraćanje na prvobitnu lokaciju ili pak trajno zbrinjavanje odlaganje na odgovarajuće odlagalište[20].

- **Miješanje tla**

Miješanjem tla smanjuje se koncentracija onečišćujućih tvari zbog razrjeđenja do razine koja nije opasna po okoliš. Može se postići dovozom nekontaminiranog tla i miješanje s onečišćenim tlom ili pak miješanje se provodi primjenom agrotehničkih zahvata (oranje, tanjuranje, drljanje, freziranje), pa dolazi do

miješanja površinskog onečišćenog tla s dubljim slojevima manje onečišćenog ili čistog tla [20].

7.4. Termalna remedijacija

Može se provoditi *in situ* i *ex situ*, u posebno konstruiranim i instaliranim postrojenjima, a zasniva se na podvrgavanju onečišćenog tla uvjetima visokih temperatura pri čemu dolazi do isparavanja hlapljivih onečišćujućih tvari iz tla ili se onečišćujuće tvari transformiraju u manje štetne oblike na višim temperaturama [20].

- **Spaljivanje tla**

Remedijacija se temelji na spaljivanju tla u uvjetima visoke temperature, pri čemu dolazi do razgradnje onečišćujućih tvari sve do vode, CO₂ i NO_x. Volumen obrađenog tla se smanjuje na minimum (pepeo), bez pojave mirisa i dima. Provodi se u rotacijskim pećima za proizvodnju cementnog klinkera [20].

- **Vitrifikacija/postakljivanje tla**

Tehnika remedijacije onečišćenog tla njegovom obradom u uvjetima temperature od 1390 do 2000 °C ili više, pri čemu dolazi do taljenja tla i nastajanja amorfne mase poput stakla. Nastala masa ima veliku čvrstoću i otporna je na izluživanje u njoj „zarobljenih“ onečišćujućih tvari, kojima je na taj način onemogućeno otapanje, migracija u podzemne vode ili bilo kakav drugi mogući utjecaj na okoliš [20].

- **Solarna-fotokemijska razgradnja tla**

U ovom slučaju se koristi sunčeva energija za razgradnju nekih onečišćujućih tvari u tlu poput postojanih organskih onečišćujućih tvari, hlapljivih i poluhlapljivih organskih spojeva i goriva. Za to se koriste različiti sustavi ogledala za apsorpciju energije kojom se postižu temperature i do 2000 °C [20].

7.5. Sanacija/remedijacija onečišćenja podzemne vode

Sanacija se može provesti postupcima bioremedijacije i fitoremedijacije. S obzirom da pesticidi u podzemnu vodu dopijevaju zbog toga što se nalaze u tlu, odnosno zato što su vezani na čestice tla, potrebno je težiti sanaciji tla, a ako se dogodi da ipak dođu u doticaj s vodom, potrebna je njena sanacija.

Sam proces fitoremedijacije nije idealno rješenje te je ograničeno na dubinu tla do 45 cm zbog dužine korijenja, odnosno dubine vodonosnika do 3 m. Biljka transformira onečišćivače u manje toksične, manje pokretne ili manje stabilne molekule. Biljka zatim uz pomoć fitorazgradnje metabolizira odnosno enzimima cijepa organsku molekulu te je izlučuje (isparava) kroz lišće i tako ispušta u zrak, čime se jedan onečišćivač zamjenjuje drugim. Za proces fitoremedijacije se najčešće koristi biljka sjetvena metlica (*Bassia scoparia*) prikazana na slici 11, za koju je utvrđeno da interakcijom s mikroorganizmima u rizosferi razgrađuje prisutne pesticide [25].



Slika 11. Sjetvena metlica (*Bassia scoparia*) [26]

Ovaj proces djelotvorno smanjuje biosposobnost onečišćivača te zapravo svaka biljka prisutna na onečišćenom području doprinosi postupku fitostabilizacije (biljke vežu onečišćivača upijanjem i vezanjem u strukturu biljke). Taj proces se pokazao uspješnim u remedijaciji tla i vode onečišćenih atrazinom. Tako se stablo javora (slika 12) upotrebljava za remedijaciju podzemnih voda onečišćenih nitratima, atrazinom i aroklorom [25].



Slika 12. Javor (*Acer platanoides*) [27]

8. Zaključak

Povećanje broja stanovnika na Zemlji uvjetuje veću potrebu za hranom, što iziskuje i veće poljoprivredne površine za obradu te za proizvodnju hrane. U posljednje vrijeme mnogi poljoprivrednici koji se bore protiv različitih štetnika posežu za sve agresivnijim sredstvima zaštite. Zaštitna su sredstva neophodna za uzgoj dovoljne količine prehrambenih namirnica za potrebe ljudske populacije. Uz lijekove, pesticidi su najistraživaniji kemijski spojevi u čiju se proizvodnju i ispitivanja ulažu znatna financijska sredstva.

Pesticidi mogu biti korisni, a mogu biti i vrlo štetni. Korisni su kad se primjenjuju sukladno pravilima koje je odredio proizvođač pesticida. Potrebno je odrediti minimalnu potrebnu količinu za tretiranje poljoprivrednih površina kako ne bi došlo do bespotrebnog doticaja neciljanih organizama i dijelova okoliša s viškom i ostacima pesticida. Na taj način određeni dio pesticida djeluje na štetnika za kojeg je namijenjen, dok se ostatak ne uspije razgraditi ili s oborinama dospijeva u tlo i podzemne vode te dovodi do njihovog onečišćenja.

Tlo je u određenoj mjeri filter, odnosno na svoje čestice veže ostatke pesticida i na neki način predstavlja zaštitu da ne dođu u doticaj sa podzemnom vodom. Ostaci pesticida se mogu razgraditi djelovanjem sunčeve energije ili pak djelovanjem mikroorganizama. Dio pesticida ponekad ipak dospije u vodu koja infiltracijom prolazi kroz tlo da bi prihranjivala vodonosnik. Ta voda otapa ostatke pesticida te na taj način oni dolaze u vodonosnike i onečišćuju podzemnu vodu.

Kao i lijekovi, pesticidi su neizostavni u suzbijanju bolesti poput malarije, krpeljnog encefalitisa, riječnog slijepila... Važno je napomenuti da prihvatljive koncentracije nisu štetne po okoliš i zdravlje ljudi, no potrebno je organizirati kvalitetnu naobrazbu i omogućiti pristup informacijama svima koji rade s zaštitnim sredstvima i koriste ih. Edukacijom korisnika oni bi birali sredstva koja imaju što manju toksičnost za čovjeka i za tretirani organizam, a najveću moguću toksičnost za štetnike. Isto tako potrebno je redovito provoditi kontrolu i ispitivati stanje tla i voda na mjestima gdje se koriste zaštitna sredstva kako bi se na vrijeme prepoznale alarmantne situacije i sanirale prije nego što se negativni utjecaj raširi i napravi veliku štetu okolišu.

9. Literatura

[1] International Code of Conduct on the Distribution and Use of Pesticides,

FAO – Food and Agriculture organization of the United Nations, Rome, 2005.

Dostupno na: <http://www.fao.org/docrep/018/a0220e/a0220e00.pdf> (10.5.2018.)

[2] Bokulić, A., Budinščak Ž., Turk R., Ševar M. i dr.: Priručnik za sigurno rukovanje i primjenu sredstava za zaštitu bilja, 2015.

Dostupno na: <http://www.savjetodavna.hr/projekti/27/182/odrziva-uporaba-pesticida/publikacije/> (15.5.2018.)

[3] Želježić D., Perković P. , Uporaba pesticida i postojeće pravne odredbe za njezinu regulaciju, 2010.

Dostupno na: <https://hrcak.srce.hr/file/104065> (10.5.2018.)

[4] Slika 1. Uklanjanje uzročnika malarije, tifusa u 2. svjetskom ratu uz pomoć DDT-a;

Dostupno na: <https://www.quora.com/What-are-the-uses-of-DDT> (1.8.2018.)

[5] Šarić M., Žuškin E.: Medicina rada i okoliša, Zagreb, Medicinska naklada, 256.-265., 2002.

[6] Briški F., Interna skripta za studente preddiplomskog studija Ekoinženjerstvo i Kemijsko inženjerstvo, 2012.

[7] Karenca – tablica sredstava za suzbijanje sive plijesni

Dostupno na :

<http://www.gospodarski.hr/Publication/2015/15/prilog-broja-uspjena-berba-groa/8279#.W2LTFdUzaUk> (29.7.2018.)

[8] Slika 2. Siva plijesan

Dostupno na:

<https://www.agroklub.com/vinogradarstvo/siva-plijesan-pravovremena-zastita-neophodna/5129/> (29.7.2018.)

[9] Maksimović M.: Mehanika tla, Beograd, GrosKNJIGA, 7-8, 1995.

Dostupno na:

<https://www.scribd.com/document/175099869/Mehanika-Tla-Maksimovic>
(16.5.2018.)

[10] Nonveiller, E.: Mehanika tla i temeljenje građevina, Zagreb, 43, 1979.

Dostupno na: <https://www.scribd.com/doc/41498703/Nonveiller-Mehanika-Tla-i-Temeljenje-Gradjevina> (16.5.2018.)

[11] Biondić, R., interne skripte za studente preddiplomskog studija Inženjerstvo okoliša

[12] Podzemna voda; Dostupno na :

<http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=48970> (19.6.2018.)

[13] What is groundwater?; Dostupno na : <http://www.groundwater.org/get-informed/basics/whatis.html> (1.8.2018.)

[14] Poljoprivreda; Dostupno na:

<http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=49324> (17.6.2018.)

[15] Agriculture

Dostupno na: <https://www.sciencedaily.com/terms/agriculture.htm> (1.8.2018.)

[16] Slika 6. Moderan način prskanja usjeva; Dostupno na:

<https://seoskiposlovi.com/2016/02/25/herbicidi-za-zastitu-kukuruza-od-korova/>
(1.8.2018.)

[17] Znaor, D., Karoglan – Todorović, S.; Ekološka poljoprivreda; 8-9; Zagreb, 2016.

Dostupno na:

http://www.ekopoljoprivreda.hr/uploads/4/3/6/0/4360217/ekoloska_poljoprivreda.pdf (22.8.2018.)

[18] Zakon o održivoj uporabi pesticida; Narodne novine; 2014.; Broj 14; [5.2.2014.]

Dostupno na: https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2014_02_14_269.html (22.8.2018.)

[19] Slika 7 – Identifikacijska iskaznica

Dostupno na: <https://www.savjetodavna.hr/projekti/27/183/odrziva-uporaba-pesticida/izdavanje-iskaznica/> (22.8.2018.)

[20] Sofilić, T., Onečišćenje i zaštita tla, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2014.

Dostupno na :
http://bib.irb.hr/datoteka/686398.T._Sofilic_ONECISCENJE_I_ZASTITA_TLA.pdf
(19.6.2018.)

[21] Surface and Groundwater; Ron Gardner; Cornell University

Dostupno na : <https://pesticidestewardship.org/water/> (29.7.2018.)

[22] Pesticides in Groundwater;

Dostupno na : <https://water.usgs.gov/edu/pesticidesgw.html> (29.7.6.2018.)

[23] Pesticides and Groundwater: A Guide for the Pesticide User; Nancy M. Trautmann, Keith S. Porter, Robert J. Wagenet; Department Of Agronomy; Cornell University;

Dostupno na :
<http://psep.cce.cornell.edu/facts-slides-self/facts/pest-gr-gud-grw89.aspx>
(29.7.2018.)

[24] Slika 8. Lucerna; Dostupno na: <https://naturapluszdrowie.pl/lucerna-wlasciwosci-lecznicze/> (29.7.2018.)

[25] Đokić, M., Bilandžić, N., Briški, F.; Postupci uklanjanja pesticida iz okoliša, Kem. Ind.; 341-348; 2012.

Dostupno na: <https://pierre.fkit.hr/hdki/kui/vol61/broj7-8/341.pdf> (1.8.2018.)

[26] Slika 10. Sjetvena metlica (*Bassia scoparia*);

Dostupno na:

http://www.projectpurityseeds.com/store/p323/Burning_Bush_%28Kochia_Trichophylla%29.html (1.8.2018.)

[27] Slika 11. Javor (*Acer platanoides*)

Dostupno na: <https://www.plantea.com.hr/javor-mlijec/> (1.8.2018.)

10. Popis slika

Slika 1. Uklanjanje uzročnika malarije, tifusa u Drugom svjetskom ratu uz pomoć DDT-a

Slika 2. Siva plijesan na grožđu

Slika 3. Vrste struktura tla

Slika 4. Dijelovi vodonosnika i mogući prostori koje podzemna voda ispunjava u vodonosniku

Slika 5. Raspodjela podzemne vode

Slika 6. Moderan način prskanja usjeva

Slika 7. Identifikacijska iskaznica ovlaštenog korisnika pesticida

Slika 8. Pronos onečišćenja s površine tla ovisno o dubini vodonosnika

Slika 9. Lucerna (*Medicago sativa*)

Slika 10. Prekrivanje male površine onečišćenog tla

Slika 11. Sjetvena metlica (*Bassia scoparia*)

Slika 12. Javor (*Acer platanoides*)

11. Popis tablica

Tablica 1. Preporučena klasifikacija pesticida Svjetske zdravstvene organizacije temeljena na opasnosti

Tablica 2. Razgradnja nekih pesticida pomoću mikroorganizama

Tablica 3. Kemijska sredstva za suzbijanje sive plijesni i trajanje karence

Tablica 4. Klasifikacija oštećenja tla

Tablica 5. Čimbenici koji ukazuju na najveću vjerojatnost onečišćenja podzemne vode pesticidima

Tablica 6. Pregled tehnologija sanacije/remedijacije tla